

TRAITE D'COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
Crit-Carières
Boîte postale 62
F-69192 Saint-Fons Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 25 novembre 1999 (25.11.99)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/EP98/03859	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24 juin 1998 (24.06.98)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant ☐ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse NYLTECH ITALIA Via 1 Maggio, 80 I-20020 Ceriano Laghetto ITALIE	Nationalité (nom de l'Etat) IT	Domicile (nom de l'Etat) IT
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☒ le nom ☐ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. Via 1 Maggio, 80 I-20020 Ceriano Laghetto ITALIE	Nationalité (nom de l'Etat) IT	Domicile (nom de l'Etat) IT
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Aino Metcalfe no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 01 mars 1999 (01.03.99)	
Demande internationale no PCT/EP98/03859	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070
Date du dépôt international (jour/mois/année) 24 juin 1998 (24.06.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 03 juillet 1997 (03.07.97)
Déposant PEDUTO, Nicolangelo etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

01 février 1999 (01.02.99)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Yolaine CUSSAC

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDES
ET TUBE OU CONDUIT A STRUCTURE MULTICOUCHE

5 La présente invention concerne une structure multicouche à base de polyamides, notamment convenable pour la fabrication de tubes ou conduits destinés à transporter des fluides liquides comme des alcools, des carburants liquides, des carburants pouvant contenir des composés oxygénés tels que, par exemple des alcools, ou des fluides réfrigérants.

10 Elle concerne plus particulièrement une structure multicouche présentant des propriétés barrières améliorées, notamment vis-à-vis des fluides indiqués ci-dessus, et des propriétés élevées de souplesse et de résistance aux conditions d'environnement.

 L'utilisation de tubes, conduits en plastique pour le transport de fluide tel que les carburants dans les moteurs à explosion est connue. Par exemple, des tubes ou conduits en
15 polyamide 12 sont souvent utilisés dans les véhicules automobiles.

 Toutefois, les normes concernant la construction des véhicules, notamment celles tendant à lutter contre la pollution atmosphérique générée par ceux-ci deviennent de plus en plus contraignantes.

 En conséquence, les tubes ou conduits à structure monocouche, par exemple
20 réalisés en polyamide 12 ne peuvent respecter les nouvelles spécifications concernant les émissions de vapeur de carburant dans les automobiles. Ainsi, il devient très difficile de respecter les normes et caractéristiques requises concernant la propriété barrière aux vapeurs de carburant tout en conservant des propriétés mécaniques convenables, telles que la souplesse, la résistance au craquage ou la stabilité dimensionnelle.

25 Pour remédier à ces inconvénients, il a été proposé des tubes ou conduits à structure multicouche comprenant une couche de polyamide, notamment polyamide 11 ou 12 et une couche de copolymère éthylène/alcool vinylique (voir brevets FR 2 579 290, EP 0 428 834, EP 0 428 833). Toutefois, l'utilisation de ces tubes a démontré qu'ils ne pouvaient répondre à toutes les caractéristiques requises pour l'utilisation dans les moteurs
30 à explosion.

 Il a également été proposé une structure multicouche comprenant comme couche externe, une couche en polyamide 11 ou 12 et comme couche interne, une couche en polyfluorovinylidène (par exemple, US 5284184). Dans certains cas, le polyfluorovinylidène est plastifié avec notamment un benzène sulfonamide, dans d'autres
35 cas, tels que celui du précédent brevet, une couche d'adhésion entre les deux couches de polyfluorovinylidène et de polyamide est nécessaire. Toutefois, comme dans le cas précédent, de telles structures ne peuvent pas satisfaire les caractéristiques

requis pour l'application principale de celle-ci, par exemple les conduits de carburant des moteurs à explosion. Notamment, elle présente un défaut dans l'adhérence entre les couches, donc une insuffisante cohésion de la structure.

Pour améliorer l'adhérence entre ces couches et donc les propriétés d'ensemble de la structure multicouche, il a été proposé d'utiliser une composition de polyfluorovinylidène comprenant soit un polymère glutarimide (EP 0 637 511) soit un copolymère acrylate comprenant au moins des fonctions anhydrides obtenues par cyclisation de deux fonctions carboxyliques voisines. Toutefois, l'adhérence entre les différentes couches de la structure et les propriétés mécaniques de celle-ci se dégradent au cours du vieillissement.

Un des buts de la présente invention est de proposer une structure multicouche à propriétés barrière améliorées, une meilleure résistance aux conditions environnantes et présentant un ensemble de propriétés mécaniques convenables pour la fabrication ou réalisation de conduits ou tubes de transport de fluides, notamment des carburants hydrocarbonés. De plus, cette composition présente une remarquable stabilité dimensionnelle quand elle est en contact avec les carburants oxygénés, tels que les carburants contenant de l'alcool.

A cet effet, l'invention propose une structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une couche externe superposées. Selon l'invention, au moins la couche interne est formée à partir d'une composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10 et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe est formée à partir d'une composition comprenant comme matrice polymérique une composition polyamide choisie dans le groupe comprenant :

- (i) un copolymère thermoplastique obtenu par copolymérisation de ϵ -caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant :
- un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame correspondant
 - un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins 9 atomes de carbone,

le rapport pondéral entre l' ϵ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide et/ou dudit aminoacide étant compris entre 4 et 9, ou

- (ii) un mélange d'au moins ledit copolymère thermoplastique et d'au moins un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation de monomères comprenant moins de 9 atomes de carbone. La teneur pondérale du second polymère ou copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre 0 et 80 % en poids, de préférence entre 0 et 40 % en poids.

La composition formant la couche externe comprend également un agent modifiant la résilience présent à une teneur pondérale comprise de préférence entre 5 et 50 % environ de la composition thermoplastique quand celle-ci contient un mélange de copolymère thermoplastique et d'un second polyamide conformément à la définition (ii) ci-dessus.

La structure de l'invention présente deux couches dont les matrices polymériques sont à base de polymères de structures chimiques voisines voire identiques permettant d'obtenir un bon accrochage entre les couches sans utilisation de couche intermédiaire de liaison. En outre, la couche interne présente des propriétés barrières élevées notamment aux mélanges d'hydrocarbures utilisés comme carburant dans les moteurs à explosion interne et une très bonne stabilité dimensionnelle même en présence de composés alcooliques qui peuvent être présents dans les carburants cités ci-dessus. Cette couche interne confère également à la structure de l'invention des propriétés mécaniques élevées de résistance à la traction, élongation à la rupture, résistance aux chocs à froid. Ainsi, la structure de l'invention possède une résistance élevée à l'éclatement sous pression.

La structure de l'invention présente également une résistance élevée à l'agression des conditions extérieures, car la couche externe a une résistance élevée au stress-cracking dans les solutions d'halogénures métalliques et plus particulièrement au test ZnCl_2 , et cela même pour une épaisseur de couche faible.

En effet, selon une autre caractéristique de l'invention, l'épaisseur de la couche externe peut être très faible, voire inférieure à 0,1 mm. Toutefois, l'épaisseur de la couche externe n'est pas critique pour obtenir le résultat technique de l'invention. Elle sera déterminée par des contraintes technologiques de fabrication de la structure ou par des contraintes économiques. De préférence, l'épaisseur de la couche externe peut représenter moins de 10 % de l'épaisseur totale de la structure multicouche.

Selon une caractéristique de l'invention, la structure multicouche est sous forme d'un article tubulaire cylindrique ou non. Cet article est généralement fabriqué par mise en oeuvre d'une technique de coextrusion des différentes compositions. Une telle technique est par exemple, décrite dans le brevet européen 0436923.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les articles sont des conduits ou tubes qui sont utilisés comme conduits de carburant dans les moteurs à explosion ou combustion interne. Ces articles peuvent également être des containers ou réservoirs devant contenir les carburants cités précédemment, la structure multicouche de l'invention formant les parois de ces récipients.

Selon un autre mode de l'invention, la structure multicouche de l'invention comprend des couches intermédiaires disposées entre les couches interne et externe décrites ci-dessus. Certaines de ces couches intermédiaires sont avantageusement

formées à partir d'une composition identique à celle formant la couche externe. Ces couches sont appelées couches intermédiaires de type externe. D'autres couches intermédiaires sont formées à partir d'une composition identique à celle formant la couche interne. De telles couches sont appelées couches intermédiaires de type interne.

Avantageusement, les couches intermédiaires de type interne et de type externe sont disposées de manière alternative dans le sens transversal de la structure.

Par ailleurs sans pour cela sortir du cadre de l'invention, la structure peut comprendre des couches intermédiaires réalisées à partir d'une composition différente de celles utilisées pour former les couches interne et externe.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la structure multicouche peut comprendre comme couches extérieures à la structure des couches de type externe, entre ces deux couches extérieures est présent au moins une couche intermédiaire de type interne. Dans la configuration préférée de ce mode de réalisation, la structure est composée de deux couches extérieures de type couche externe et d'une couche intermédiaire de type couche interne qui conférera les propriétés barrière aux vapeurs de carburant.

Les compositions polyamides thermoplastiques formant la couche interne et les couches intermédiaires de type interne comprennent avantageusement, une matrice à base d'un polymère thermoplastique polyamide et au moins un agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10 et 50 % de la composition, le module de la dite composition étant inférieur à 1500 MPa, de préférence inférieur à 1000 MPa.

Les polyamides sont présents dans la composition à une concentration pondérale qui est avantageusement comprise entre 55 % et 70 %.

Les polymères préférés sont les Nylon 6,6, Nylon 6 ou leurs copolymères, ou des mélanges de ces polyamides avec d'autres polyamides.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, la composition formant la couche interne comprend comme autre composant un agent extenseur de chaînes de la matrice polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 0,05 et 5 % de la matrice polyamide.

Selon encore une autre caractéristique préférée de l'invention, la composition comprend un agent plastifiant de la matrice polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 1 et 20 % , de préférence entre 5 et 10 % de ladite matrice polyamide.

L'agent modifiant la résistance aux chocs de la composition formant la couche externe est avantageusement un composé présentant une Tg inférieure à 0°C, et préférentiellement inférieure à - 20°C. En outre, pour obtenir une composition présentant

un très faible module, par exemple inférieur à 1000 MPa, ce composé présente avantageusement un module inférieur à 200 MPa.

Les agents modificateurs préférés de l'invention sont des polyoléfines présentant ou non un caractère élastomérique.

5 Selon une caractéristique préférée de l'invention, au moins une partie des composés modificateurs de la résilience de la composition comprennent des fonctions polaires capables de réagir avec le polyamide. Ces fonctions polaires peuvent être, par exemple, des fonctions acides, anhydrides, acryliques, méthacryliques ou époxy.

10 Ces fonctions sont généralement greffées sur la chaîne macromoléculaire des composés.

Comme polyoléfines convenables pour l'invention, on peut citer les polyéthylènes, polypropylènes, polybutylènes ou les copolymères d'éthylène et d' α -oléfines tels que les éthylène / propylène diènes, les copolymères d'éthylène et de propylène.

15 Comme polymère particulièrement préféré, on peut citer les polyéthylènes à très faible densité connus sous l'appellation ULDPE. Ces composés sont des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines comprenant de 4 à 10 atomes de carbone et présentant un indice de fluidité en milieu fondu (indice mesuré sous une charge de 2,16 kg à 190°C selon la norme ASTM D 1238) compris entre 0,1 et 7 g / 10 min., avantageusement entre 0,5 et 7 g / 10 min., de préférence inférieur à 1 g / min. et, une densité inférieure à 0,9 g/cm³,
20 avantageusement comprise entre 0,86 et 0,90 g/cm³.

Avantageusement, le polyéthylène ULDPE comprend des fonctions polaires greffées telles que des fonctions acides ou anhydrides, par exemple des fonctions anhydrides maléïques. La concentration pondérale de ces fonctions polaires dans le polyéthylène ULDPE peut varier dans de larges limites. Par exemple, cette concentration
25 peut être comprise entre 0,01 % et 0,8 % en poids par rapport au poids de polyéthylène. Ces copolymères ULDPE sont connus depuis plusieurs années, ainsi que leurs procédés de fabrication. Ils sont notamment commercialisés par la Société ENICHEM sous la marque "Clearflex CH GO" ®.

30 Le copolymère greffé avec des fonctions polaires telles que l'anhydride maléïque est également connu et décrit notamment dans les demandes de brevets européens n° 0581360 et n° 0 646 247.

La concentration en composé modifiant la résistance aux chocs ou résilience de la composition dépend notamment du niveau désiré de résistance au choc. De manière préférentielle, cette concentration est comprise entre 10 et 50 % en poids de la matrice
35 polyamide, de préférence entre 20 et 40 %.

Les compositions convenables pour former la couche externe et les couches intermédiaires de type externe sont notamment celles décrites dans le brevet européen

N° 0588253 et la demande internationale N° WO 97/12938.

Le premier copolyamide thermoplastique est un copolymère correspondant à ceux décrits dans les brevets US 5 256 460 ou EP 0588253.

A titre de copolyamide préféré, on peut citer les copolyamides 6 / 6.36 déjà décrits
5 précédemment, ou les copolymères obtenus à partir des monomères ϵ -caprolactame, hexaméthylènediamine et diacide undécanoïque.

La composition formant la couche externe et/ou les couches intermédiaires de type externe peut comprendre un premier copolyamide thermoplastique du type 6/6-36, et un
10 second polyamide thermoplastique du type PA 6

Comme composé modifiant la résilience convenable pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les ionomères, les polymères ou copolymères de polyoléfines comprenant des groupes fonctionnels tels que des groupes carboxyliques, esters, anhydrides, glycidyles ou carboxylates comme l'anhydride maléique, les acides
15 méthacryliques et acryliques. Ces groupes fonctionnels sont incorporés dans les polyoléfines par copolymérisation ou par greffage. On peut également citer les composés modifiant la résilience cités précédemment pour les compositions formant les couches de type interne.

De tels composés sont connus dans l'état de la technique et décrits dans de nombreuses publications.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ces polymères ou copolymères comprenant des groupements fonctionnels peuvent être associés à d'autres composés modifiant la résilience, mais ne comportant pas de groupements fonctionnels permettant un
20 accrochage avec la matrice thermoplastique. On peut citer à titre d'exemple les polymères et copolymères d'oléfines tels que le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, les EPDM, EPR, le polystyrène butadiène bloc ou hydrogéné, les copolymères de polyoléfines avec l'acétate de vinyle.

De préférence, les agents modifiant la résilience comprennent toujours au moins un composé comprenant des groupements réactifs greffés tels que décrits ci-dessus, en
25 mélange avec d'autres composés non greffés.

Les compositions formant les couches internes ou externes de la structure de l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs autres composants. Ces composants sont des additifs qui ne modifient pas les caractéristiques fondamentales de la composition, mais améliorent sa stabilité chaleur ou lumière, son aptitude au démoulage
30 par exemple.

Ainsi, on peut citer, à titre d'exemple, les stabilisateurs chaleurs tels que les halogénures d'alcalins ou de cuivre, les stabilisateurs lumières tels que les amines, phénols encombrés, les lubrifiants comme les cires, les agents de nucléation.

Bien entendu, les compositions utilisées pour la fabrication de la structure de l'invention peuvent également comprendre des pigments ou colorants, et les autres additifs usuellement employés dans les compositions thermoplastiques pour moulage.

Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles de fabrication de mélange de polymères avec d'autres additifs, par mélange en milieu fondu des différents composants de la composition, par exemple dans des extrudeuses mono ou baxis.

D'autres buts, avantages et détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Les propriétés améliorées de la structure de l'invention sont illustrées par la réalisation d'un tube de diamètre interne 6 mm et de diamètre externe 8 mm, formé par coextrusion de deux compositions A et B pour obtenir une structure à deux couches superposées conforme à l'invention.

Exemple 1

La composition A, utilisée pour former la couche externe du tube, a la composition suivante :

Copolyamide 6/6-36 : 70 % poids
NYCOA 2012[®]

Agent modifiant la résilience : 30 % poids
EXXELOR VA 1803[®] (commercialisé par la société EXXON, le module est inférieur à 100MPa)

La composition B formant les couches internes a la composition pondérale suivante :

Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3,8$) : 64,4%
Agent modifiant la résilience : 28,0 %
(PRIMEFLEX[®] AFG4W) (commercialisé par la société ENICHEM
et présentant un module inférieur à 100MPa)
Plastifiant : 7,0 %
(N-BBSA ou N-butyl benzène sulfonamide)
Antioxydant : 0,30 %
Lubrifiant (stéarate de calcium) : 0,30 %

La couche externe a une épaisseur 0,3 mm, l'épaisseur de la couche interne étant de 0,7 mm.

Un tube d'épaisseur de couche équivalente, c'est à dire égale à 1 mm, est fabriquée à partir d'une composition à base de Polyamide 12.

Les propriétés des deux tubes ont été déterminées et sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

Propriétés	Structures	
	Deux couches A/B (conforme à l'invention)	Monocouche en PA 12 (comparatif)
Stress-Cracking "Test au ZnCl_2 " ^① (Heures)	> 500	> 500
Résistance à la traction à 23°C (N / mm ²)	25	33-27
Pression d'éclatement à 23°C ^② (bar)	90	90
stabilité dimensionnelle ^③ dans le méthanol à 40 C pendant 72 H (%)	< 1,5	< 1,5
Perméabilité ^④ au carburant sans plomb à 40°C (g/m ² .jour)	0,5	4,8
Perméabilité à 40°C au carburant sans plomb contenant 6,5% en poids d'éthanol (g/m ² .jour)	8,8	17,9
Perméabilité à 40°C au carburant sans plomb contenant 4,5% en poids de méthanol (g/m ² .jour)	15,6	21,5
Perméabilité à 40°C au carburant normalisé par RENAULT (45% toluène, 45% isooctne, 3% méthanol, 7% éthanol) (g/m ² .jour)	51,5	97,1
Résistance aux chocs à basse température (-40°C) ^⑤	Ne casse pas	Ne casse pas

les propriétés ci-dessus sont déterminées selon des méthodes normalisées dont certaines sont données ci-dessous.

- ① La détermination de la résistance au "Stress Cracking" dans une solution de ZnCl_2 est réalisée selon la procédure décrite dans la norme internationale SAE J 844 émise en juin 1963 et révisée le 12 juin 1990. Ce test consiste à soumettre un tube de diamètre intérieur de 6 mm et de diamètre extérieur de 8 mm, extrudé avec le matériau à tester, à une courbure de rayon déterminé et d'immerger le tube ainsi courbé dans une solution fraîche à 50 % en poids de chlorure de zinc pendant 200 heures à 24°C. Après retrait du tube de la solution, aucune fissure ne doit apparaître sur la surface externe de celui-ci-
- ② La pression d'éclatement est également déterminée selon la procédure décrite dans la norme SAE J 844 citée précédemment, et consiste à déterminer à quelle pression un tube éclate après maintien de la pression pendant une durée de 3 à 15 secondes.
- ③ L'élongation dans le méthanol est déterminée sur les tubes extrudés selon le test suivant : des barres rondes métalliques de diamètre externe sensiblement égal au diamètre interne des tubes à tester sont introduites à l'intérieur des morceaux de tubes de longueur au moins égale à 300 mm, pour éviter toute déformation, par exemple flexion ou torsion, des tubes à tester.
- L'ensemble est conditionné par maintien pendant 48 heures dans une chambre à une température de 80°C. Ensuite l'ensemble est amené à température ambiante et la barre ronde est extraite. Le tube est ensuite fixé sur un équipement permettant de mettre et maintenir les tubes en communication avec un réservoir contenant du méthanol. Des marques sont réalisées sur le tube et leur position est déterminée. Une quantité déterminée de méthanol est introduite dans les tubes, cette quantité sera maintenue sensiblement constante pendant toute l'opération par addition automatique à partir du réservoir précité.
- L'ensemble est ensuite chauffé et maintenu à 40°C pendant 72 heures. Après arrêt du chauffage, l'ensemble revient à température ambiante en 2 à 3 heures. La nouvelle position des marques sur le tube est déterminée. Le pourcentage d'allongement dans le méthanol est calculé par comparaison des positions initiales et finales des marques.
- ④ La perméabilité des tubes fabriqués est évaluée par une méthode statique. Un échantillon de tube de longueur 300 mm est fermé à une de ses extrémités avec un bouchon de NYLON recouvert par une colle résistante au carburant. Le tube est connecté par son autre extrémité à un réservoir de carburant d'une capacité de 25 cm³, pour ainsi maintenir constante la composition du carburant dans le tube. Le tube est conditionné en température et en imprégnation de fluide pour ainsi obtenir une mesure directe de la perméabilité. Les essais sont réalisés à 40°C et la diffusion est déterminée par la perte de poids pendant une durée déterminée, par exemple après des durées de 24 heures.

Ainsi, la perméabilité correspond à la vitesse de perte de poids de l'échantillon déterminée quand la perte de poids pour des durées successives est constante.

Le carburant utilisé est un carburant sans plomb appelé "FUEL C".

La contrainte de traction à la rupture est déterminé par dynamométrie sur des
5 morceaux de tube ayant une longueur de 200 mm. Pour éviter toute déformation des tubes dans les mâchoires du dynamomètre, on insère deux barres rondes métalliques aux extrémités des tubes; ces barres ayant une longueur équivalente au trait de tube serré dans la mâchoire et un diamètre sensiblement égal au diamètre interne des tubes.

10 ⑤ La résistance aux chocs à -40°C est déterminée selon le protocole suivant : L'appareil détermine l'impact de la chute libre d'une masse de 1 Kg tombant d'une hauteur de 400 mm sur l'échantillon. La masse est en forme de tige de diamètre 27 mm avec une extrémité présentant une courbure de 9 mm. L'échantillon est fixé par ces extrémités dans un support présentant un alésage de forme conjuguée avec l'extrémité de la masse. La partie inférieure
15 de l'échantillon est située à 6 mm au-dessus du fond de l'alésage.

Exemple 2

Un tube identique à celui décrit dans l'exemple 1 est réalisé en utilisant comme
20 composition A un mélange comprenant 70% en poids d'un copolyamide 6/6.36 commercialisé sous la marque NYCOA 2012 et 30% en poids d'un Agent modifiant la résilience, commercialisé sous le nom PRIMEFLEX® AFG4W . La composition B est identique à celle de l'exemple 1.

Les propriétés du tube sont rassemblées dans le tableau II ci-dessous :

Propriétés	Deux couches A/B (conforme à l'invention)
Stress-Cracking "Test au ZnCl ₂ " ① (Heures)	> 500
Résistance à la traction à 23°C (N / mm ²)	23
Pression d'éclatement à 23°C ② (bar)	85
stabilité dimensionnelle③ dans le méthanol à 40 C pendant 72 H (%)	< 1,5
Perméabilité④ au carburant sans plomb à 40°C (g/m ² .jour)	0,5
Résistance aux chocs à basse température (- 40°C)	Ne casse pas

Exemple 3

De manière identique à l'exemple 1, un tube bicouche est réalisé en utilisant les compositions A et B suivantes :

- Composition A :

- 5 Copolyamide 6/6.36 70% en poids
 NYCOA 2012
 Agent modifiant la résilience 30% en poids
 EXXELOR VA 1803 (commercialisé par la société EXXON, le module est
 inférieur à 100MPa)

10

- Composition B :

- Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3,8$) : 66,4%
 Agent modifiant la résilience : 25,0 %
 (EXXELOR® VA 1801) (commercialisé par la société EXXON, le
 15 module est inférieur à 100MPa)
 Plastifiant : 8,0 %
 (N-BBSA ou N-butyl benzène sulfonamide)
 Antioxydant : 0,30 %
 Lubrifiant (stéarate de calcium) : 0,30 %

20

Les propriétés du tube sont rassemblées dans le tableau III ci-dessous :

Propriétés	Deux couches A/B (conforme à l'invention)
Stress-Cracking "Test au $ZnCl_2$ " ① (Heures)	> 500
Résistance à la traction à 23°C (N / mm ²)	30
Pression d'éclatement à 23°C ② (bar)	95
stabilité dimensionnelle③ dans le méthanol à 40 C pendant 72 H (%)	< 1,5
Perméabilité④ au carburant sans plomb à 40°C (g/m ² .jour)	0,3
Résistance aux chocs à basse température (-40°C)	Ne casse pas

Tableau III

Exemple 4

De manière identique à l'exemple 1, un tube bicouche est réalisé en utilisant les compositions A et B suivantes :

5

- Composition A :

Copolyamide 6/6.36 70% en poids

NYCOA 2012

Agent modifiant la résilience 30% en poids

(EXXELOR® VA 1801)

10

- Composition B :

Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3,8$) : 66,4%

Agent modifiant la résilience : 25,0 %

(EXXELOR® VA 1801)

15

Plastifiant : 8,0 %

(N-BBSA ou N-butyl benzène sulfonamide)

Antioxydant : 0,30 %

Lubrifiant (stéarate de calcium) : 0,30 %

Les propriétés du tube sont rassemblées dans le tableau IV ci-dessous :

20

Propriétés	Deux couches A/B (conforme à l'invention)
Stress-Cracking "Test au $ZnCl_2$ " ^① (Heures)	> 500
Résistance à la traction à 23°C (N / mm ²)	30
Pression d'éclatement à 23°C ^② (bar)	95
stabilité dimensionnelle ^③ dans le méthanol à 40 C pendant 72 H (%)	< 1,5
Perméabilité ^④ au carburant sans plomb à 40°C (g/m ² .jour)	0,3
Résistance aux chocs à basse température (-40°C)	Ne casse pas

Tableau IV

Exemple 5

De manière identique à l'exemple 1, un tube bicouche est réalisé en utilisant les compositions A et B suivantes :

- Composition A :

Copolyamide 6/6.36 70% en poids
 NYCOA 2012
 Agent modifiant la résilience 30% en poids
 EXXELOR VA 1801

- Composition B :

Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3,8$) : 66,4%
 Agent modifiant la résilience : 25,0 %
 (EXXELOR® VA 1803)
 Plastifiant : 8,0 %
 (N-BBSA ou N-butyl benzène sulfonamide)
 Antioxydant : 0,30 %
 Lubrifiant (stéarate de calcium) : 0,30 %

Les propriétés du tube sont rassemblées dans le tableau V ci-dessous :

Propriétés	Deux couches A/B (conforme à l'invention)
Stress-Cracking "Test au $ZnCl_2$ " ^① (Heures)	> 500
Résistance à la traction à 23°C (N / mm ²)	30
Pression d'éclatement à 23°C ^② (bar)	95
stabilité dimensionnelle ^③ dans le méthanol à 40 C pendant 72 H (%)	< 1,5
Perméabilité ^④ au carburant sans plomb à 40°C (g/m ² .jour)	0,3
Résistance aux chocs à basse température (-40°C)	Ne casse pas

Tableau V

REVENDEICATIONS

1- Structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une
5 couche externe, caractérisée en ce qu'au moins la couche interne est formée à partir d'une
composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un agent
modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise
entre 10 et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe est formée à
partir d'une composition comprenant comme matrice polymérique une composition
10 polyamide choisie dans le groupe comprenant :

(i) un copolymère thermoplastique polyamide obtenu par copolymérisation de
 ϵ -caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant :

- un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame correspondant
- un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins 9 atomes de
15 carbone,

le rapport pondéral entre l' ϵ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide et/ou
ledit aminoacide étant compris entre 4 et 9,

(ii) un mélange d'au moins ledit copolymère polyamide thermoplastique (i) et d'au
moins un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation de
20 monomères comprenant moins de 9 atomes de carbone, la teneur pondérale du second
polymère ou copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre 0 et 80 % en
poids.

2- Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition formant
25 la couche externe comprend agent modifiant la résilience

3- Structure selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en agent
modifiant la résilience présent dans la couche externe quand la matrice polymérique est
formée par le mélange (ii), est comprise entre 5 % et 50 % en poids de la composition
30 thermoplastique formant ladite couche.

4- Structure selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle forme un
conduit, un tube, ou les parois d'une enceinte.

5- Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle
35 comprend des couches intermédiaires disposées entre les couches externe et interne.

6- Structure selon la revendication 5, caractérisée en ce que certaines desdites couches intermédiaires sont formées à partir d'une composition semblable à celle formant la couche externe de la structure.

5 7- Structure selon la revendication 5, caractérisée en ce que certaines des couches intermédiaires sont formées à partir d'une composition semblable à celle formant la couche interne.

10 8- Structure selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que les couches intermédiaires de type interne et les couches intermédiaires de type externe sont disposées de manière alternative dans le sens transversal de la structure.

15 9- Structure selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend des couches extérieures formées par une composition semblable à celle formant la couche externe, et au moins une couche intermédiaire formée par une composition du type de celle formant les couches de type interne.

20 10- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche externe et/ou les couches intermédiaires de type externe comprend un premier copolyamide thermoplastique du type 6/6-36, et un second polyamide thermoplastique du type PA 6.

25 11- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche externe et/ou les couches intermédiaires de type externe comprend un agent modifiant la résilience, avantageusement cet agent comprenant des groupes fonctionnels pouvant réagir avec le ou les polyamide.

30 12- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche interne et/ou les couches intermédiaires de type interne a un module inférieur à 1500 MPa, de préférence inférieur à 1000 MPa.

35 13- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche interne comprend un agent extenseur de chaîne de la matrice polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 0,05% et 5% de la matrice polyamide

14- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent modificateur de la résilience contenu dans la composition formant la couche interne est choisi dans le groupe comprenant des composés présentant une Tg inférieure à 0°C et un module inférieur à 200 Mpa.

5

15- Structure selon la revendication 14, caractérisée en ce que le dit agent modificateur de la résilience est un composé choisi dans le groupe des polyoléfines.

16- Structure selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce qu'au moins une
10 partie des agents modificateurs de la résilience comprennent des fonctions polaires capables de réagir avec la matrice polyamide.

17- Structure selon la revendication 16, caractérisée en ce que les fonctions polaires
15 sont choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides, anhydrides, acryliques, méthacryliques, époxy.

18- Structure selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce que l'agent
modificateur de résilience est un polyéthylène à très faible densité (ULDPE) présentant une
densité inférieure à 0,9 et un indice de fluidité en milieu fondu compris entre
20 0,1 et 7 g / 10 min. mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 Kg, de préférence inférieur à
1 g / 10 min.

19- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la
composition formant la couche interne et/ou les couches intermédiaires de type interne
25 comprend un agent plastifiant du polyamide présent à une concentration pondérale
comprise entre 1 et 20% en poids par rapport à la matrice polyamide, de préférence entre 5
et 10%.

20- Tube ou conduit caractérisé en ce que la paroi de ce tube ou conduit a une
30 structure multicouche selon l'une des revendications précédentes.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

PCT/EP 98/03859

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B32B27/34 B32B27/18 F16L11/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 93-392205 XP002059334 & JP 05 293916 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9 novembre 1993 voir abrégé</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8504 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 85-021105 XP002059335 & JP 59 215352 A (UBE IND LTD) , 5 décembre 1984 voir abrégé</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 octobre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/10/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-2016

Fonctionnaire autorisé

Ibarrola Torres, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. ie Internationale No

PCT/EP 98/03859

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8406 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 84-033512 XP002059336 & JP 58 222849 A (TORAY IND INC) , 24 décembre 1983 voir abrégé</p> <p>---</p>	1
A	<p>EP 0 470 605 A (INVENTA AG) 12 février 1992 voir le document en entier</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>US 5 219 003 A (KERSCHBAUMER FRANZ) 15 juin 1993 voir le document en entier</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 295 19 867 U (INVENTA AG) 23 janvier 1997 voir revendications 1-7</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>EP 0 527 237 A (MITSUBISHI KASEI POLYTEC CO) 17 février 1993 voir revendications voir page 3, ligne 15 - page 4, ligne 57</p> <p>---</p>	1
A	<p>US 4 828 915 A (SCHROEDER GEORGE O ET AL) 9 mai 1989 voir revendications</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dep. e Internationale No

PCT/EP 98/03859

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0470605 A	12-02-1992	DE 4025300 C	20-02-1992
		CA 2048715 A	10-02-1992
		JP 4248088 A	03-09-1992
US 5219003 A	15-06-1993	DE 4006870 C	04-07-1991
		EP 0445706 A	11-09-1991
		JP 5229041 A	07-09-1993
DE 29519867 U	23-01-1997	EP 0779084 A	18-06-1997
		JP 9173523 A	08-07-1997
EP 0527237 A	17-02-1993	JP 5000492 A	08-01-1993
		AU 646331 B	17-02-1994
		AU 1337892 A	06-10-1992
		WO 9215455 A	17-09-1992
		JP 5077373 A	30-03-1993
US 4828915 A	09-05-1989	AU 4927985 A	29-05-1986
		DE 3229158 A	24-02-1983
		JP 58036412 A	03-03-1983

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B32B27/34 B32B27/18 F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 93-392205 XP002059334 & JP 05 293916 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9 November 1993 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8504 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 85-021105 XP002059335 & JP 59 215352 A (UBE IND LTD) , 5 December 1984 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 1998

Date of mailing of the international search report

22/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-2040

Authorized officer

Ibarrola Torres. 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03859

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8406 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 84-033512 XP002059336 & JP 58 222849 A (TORAY IND INC) , 24 December 1983 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>EP 0 470 605 A (INVENTA AG) 12 February 1992 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
A	<p>US 5 219 003 A (KERSCHBAUMER FRANZ) 15 June 1993 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DE 295 19 867 U (INVENTA AG) 23 January 1997 see claims 1-7</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
A	<p>EP 0 527 237 A (MITSUBISHI KASEI POLYTEC CO) 17 February 1993 see claims see page 3, line 15 - page 4, line 57</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>US 4 828 915 A (SCHROEDER GEORGE O ET AL) 9 May 1989 see claims</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 98/03859

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0470605 A	12-02-1992	DE 4025300 C CA 2048715 A JP 4248088 A	20-02-1992 10-02-1992 03-09-1992
US 5219003 A	15-06-1993	DE 4006870 C EP 0445706 A JP 5229041 A	04-07-1991 11-09-1991 07-09-1993
DE 29519867 U	23-01-1997	EP 0779084 A JP 9173523 A	18-06-1997 08-07-1997
EP 0527237 A	17-02-1993	JP 5000492 A AU 646331 B AU 1337892 A WO 9215455 A JP 5077373 A	08-01-1993 17-02-1994 06-10-1992 17-09-1992 30-03-1993
US 4828915 A	09-05-1989	AU 4927985 A DE 3229158 A JP 58036412 A	29-05-1986 24-02-1983 03-03-1983

(51) International patent classification n°: B32B 27/34, 27/18, F16L 11/04	A1	(11) International publication number: WO 99/01280 (43) International publication date: 14 January 1999 (14.01.99)
(21) International application number: PCT/EP98/03859 (32) International filing date: 24 June 1998 (24.06.98) (30) Data relating to the priority: 97/08688 3 July 1997 (03.07.97) FR (71) Applicant (for all designated States except US): NYLTECH ITALIA [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, 1-20020 Ceriano Laghetto (IT). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants: (US only): PEDUTO, Nicolangelo [IT/IT]; Via Mazzucchelli, 11, I-20031 Cesano Maderno (IT). SPERONI, Franco [IT/IT]; Via Monte Rosa, 11, I-20020 Ceriano Laghetto (IT). (74) Representative: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).	(81) Designated states: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report.	

As printed

(54) Title: MULTILAYER STRUCTURE BASED ON POLYAMIDES AND TUBE OR CONDUIT WITH MULTILAYER STRUCTURE

(54) Titre: STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDES ET TUBE OU CONDUIT A STRUCTURE MULTICOUCHE

(57) Abstract

The invention concerns a multilayer structure based on polyamides, particularly suitable for making tubes or conduits for transporting liquid fluids such as alcohol's, liquid fuels, fuel containing oxygen-containing compounds such as, for example alcohol's or refrigerating fluids. The multilayer structure comprises two superposed layers: at least one internal layer and at least one external layer. The invention is characterised in that at least the internal layer is based a composition comprising at least one thermoplastic polyamide and at least one agent modifying resistance to shocks in a weight proportion between 10 and 50 % of said composition, and at least the external layer is based on a composition containing as polymeric matrix a polyamide composition selected among the group comprising: (i) a thermoplastic copolymer obtained by copolymerisation of ϵ -caprolactam with at least one of the monomers selected among the group comprising: an aminoacid containing at least 9 carbon atoms, or the corresponding lactam, a mixture of hexamethylenediamine with a diacid comprising at least 9 carbon atoms, the weight ratio between the ϵ -caprolactam and the total hexamethylenediamine and diacid and/or aminoacid ranging between 4 and 9, or (ii) a mixture of at least said thermoplastic copolymer and at least a second thermoplastic polyamide or copolyamide obtained by polymerisation of monomers containing less than 9 carbon atoms. The weight content of the second polymer or copolymer in the polymeric matrix is between 0 and 80 wt. %, preferably between 0 and 40 wt. %. The multilayer structure has high barrier properties against fuel vapour and good mechanical properties such as good resistance to cracking.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une structure multicouche à base de polyamides, notamment convenable pour la fabrication de tubes ou conduits destinés à transporter des fluides liquides comme des alcools, des carburants liquides, des carburants pouvant contenir des composés oxygénés tels que, par exemple des alcools, ou des fluides réfrigérants. L'invention propose une structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une couche externe superposées. Selon l'invention, au moins la couche interne est formée à partir d'une composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10 et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe est formée à partir d'une composition comprenant comme matrice polymérique une composition polyamide choisie dans le groupe comprenant: (i) un copolymère thermoplastique obtenu par copolymérisation de ϵ -caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant: un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame correspondant: un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, le rapport pondéral entre l' ϵ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide et/ou d'acide étant compris entre 4 et 9, ou (ii) un mélange d'au moins ledit copolymère thermoplastique et d'au moins un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation de monomères comprenant moins de 9 atomes de carbone. La teneur pondérale du second polymère ou copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre 0 et 80 % en poids, de préférence entre 0 et 40 % en poids. La structure multicouche de l'invention présente des propriétés barrière vapeur de carburant élevées et de bonnes propriétés à la mécaniques comme une bonne résistance au cracking.

Polyamide-based multilayer structure and tube or pipe
with multilayer structure

The present invention relates to a
5 polyamide-based multilayer structure, suitable in
particular for the manufacture of tubes or pipes
intended to transport liquid fluids such as alcohols,
liquid fuels, fuels which may contain oxygen compounds
such as, for example, alcohols or refrigerants.

10 It relates more particularly to a multilayer
structure having improved barrier properties, in
particular with respect to the fluids indicated above,
and good properties of flexibility and resistance to
environment conditions.

15 The use of tubes and pipes made of plastic for
transporting fluids such as fuels in combustion engines
is known. For example, tubes or pipes made of polyamide
12 are often used in motor vehicles.

However, the standards governing the
20 construction of vehicles, in particular those
attempting to combat the atmospheric pollution
generated by these vehicles, are becoming stricter and
stricter.

Consequently, tubes or pipes with monolayer
25 structure, for example made of polyamide 12, cannot
meet the new specifications relating to fuel vapour
emissions in motor vehicles. It is thus becoming very
difficult to comply with the standards and requisite

characteristics relating to the fuel-vapour barrier property while keeping appropriate mechanical properties, such as flexibility, cracking resistance and dimensional stability.

5 In order to overcome these drawbacks, tubes or pipes with multilayer structure have been proposed comprising a layer of polyamide, in particular polyamide 11 or 12 and a layer of ethylene/vinyl alcohol copolymer (see patents FR 2 579 290,
10 EP 0 428 834, EP 0 428 833). However, use of these tubes has shown that they cannot comply with all the characteristics required for use in combustion engines.

 A multilayer structure has also been proposed comprising a layer of polyamide 11 or 12 as its
15 external layer, and a layer of polyvinylidene fluoride as its internal layer (for example, US 5284184). In certain cases, the polyvinylidene fluoride is plasticized with, in particular, a benzene sulphonamide, and in other cases, such as that of the
20 patent above, it is necessary to have a layer for adhesion between the two layers, polyvinylidene fluoride and polyamide. However, as in the previous case, such a structure cannot comply with the characteristics required for its main application, for
25 example fuel pipes of combustion engines. In particular, it has a deficiency in the adhesion between the layers, and therefore a lack of structural cohesion.

In order to improve the adhesion between these layers, and therefore the properties of the multilayer structure overall, it has been proposed to use a polyvinylidene fluoride composition comprising either a glutarimide polymer (EP 0 637 511) or an acrylate copolymer comprising at least anhydride functional groups obtained by cyclization of two neighbouring carboxylic functional groups. However, the adhesion between the various layers of the structure and its mechanical properties become degraded with ageing.

One of the objects of the present invention is to provide a multilayer structure having improved barrier properties and better resistance to environmental conditions, and having a set of mechanical properties suitable for the manufacture or production of pipes or tubes for transporting fluids, in particular hydrocarbon fuels. This composition furthermore has remarkable dimensional stability when it is in contact with fuels of which oxygen is a constitute, such as fuels containing alcohol.

To that end, the invention provides a multilayer structure comprising at least one internal layer and at least one external layer which lie one on top of the other. According to the invention, at least the internal layer is formed from a composition comprising at least one thermoplastic polyamide and at least one impact-resistance modifier present at a concentration by weight of between 10 and 50% of the said composition, and in that at least the external

layer is formed from a composition comprising as polymer matrix a polyamide composition selected from the group comprising:

- (i) a thermoplastic copolymer obtained by
- 5 copolymerization of ϵ -caprolactam with at least one of the monomers selected from the group comprising:
- an amino acid comprising at least 9 carbon atoms, or the corresponding lactam
 - a mixture of hexamethylenediamine with a diacid
- 10 comprising at least 9 carbon atoms,
- the ratio by weight between the ϵ -caprolactam and the total amount of hexamethylenediamine and diacid and/or the said amino acid being between 4 and 9, or
- (ii) a mixture of at least the said thermoplastic
- 15 copolymer and at least one second thermoplastic polyamide or copolyamide obtained by polymerization of monomers comprising fewer than 9 carbon atoms. The content by weight of the second polymer or copolymer in the polymer matrix is between 0 and 80% by weight,
- 20 preferably between 0 and 40% by weight.

The composition forming the external layer also comprises a impact modifier present at a content by weight of preferably between about 5 and 50% of the thermoplastic composition when the latter contains a

25 mixture of thermoplastic copolymer and a second polyamide according to definition (ii) above.

The structure of the invention has two layers, the polymer matrices of which are based on polymers with similar or even identical chemical structures,

making it possible to obtain a good bond between the layers without using an intermediate binding layer. Furthermore, the internal layer has high barrier properties, in particular to the hydrocarbon mixtures used as fuel in internal-combustion engines and very good dimensional stability even in the presence of alcohol compounds which may be present in the fuels mentioned above. This internal layer also gives the structure of the invention high mechanical properties of tensile strength, elongation at break and cold impact strength. The structure of the invention thus has a high degree of resistance to bursting under pressure.

The structure of the invention also has a high degree of resistance to attack by outside conditions, because the external layer has a high degree of resistance to stress cracking in metal halide solutions and, more particularly, the ZnCl_2 test, even when the thickness of the layer is small.

Indeed, according to another characteristic of the invention, the thickness of the external layer may be very small, even less than 0.1 mm. The thickness of the external layer is not, however, critical in terms of obtaining the technical result of the invention. It will be dictated by the technical constraints in manufacture of the structure, or by economic constraints. The thickness of the external layer may preferably represent less than 10% of the total thickness of the multilayer structure.

According to one characteristic of the invention, the multilayer structure is in the form of a cylindrical or noncylindrical tubular article. This article is generally manufactured by using a technique
5 of coextruding different compositions. One such technique is, for example, described in European patent 0436923.

In a preferred embodiment of the invention, the articles are pipes or tubes which are used as fuel
10 pipes in internal combustion engines. These articles may also be containers or tanks intended to contain the fuels mentioned above, with the multilayer structure of the invention forming the walls of these vessels.

According to another embodiment of the invention, the multilayer structure of the invention
15 comprises intermediate layers arranged between the internal and external layers described above. Some of these intermediate layers are advantageously formed from a composition identical to the one forming the external layer. These layers will be referred to as
20 external-type intermediate layers. Other intermediate layers are formed from a composition identical to the one forming the internal layer. Such layers will be referred to as internal-type intermediate layers.

25 Advantageously, the internal-type intermediate layers and the external-type intermediate layers are arranged alternately in the transverse direction of the structure.

Furthermore, without departing from the scope of the invention, the structure may comprise intermediate layers made from a composition other than those used to form the internal and external layers.

5 In one embodiment of the invention, the multilayer structure may comprise external-type layers as layers exterior to the structure, at least one internal-type intermediate layer being present between these two outer layers. In the preferred configuration
10 of this embodiment, the structure is composed of two outer layers of the external layer type and one intermediate layer of the internal layer type, which will provide the fuel-vapour barrier properties.

The thermoplastic polyamide compositions
15 forming the internal layer and the internal-type intermediate layers advantageously comprise a matrix based on a polyamide thermoplastic polymer and at least one impact-strength modifier present at a concentration by weight of between 10 and 50% of the composition, the
20 modulus of the said composition being less than 1500 MPa, preferably less than 1000 MPa.

The polyamides are present in the composition at a concentration by weight which is advantageously between 55% and 70%.

25 The preferred polymers are nylon 6,6, nylon 6 or their copolymers, or mixtures of these polyamides with other polyamides.

According to another preferred characteristic of the invention, the composition forming the internal

layer comprises, as another component, a chain extender for the polyamide matrix, which is present at a concentration by weight of between 0.05% and 5% of the polyamide matrix.

5 According to yet another preferred characteristic of the invention, the composition comprises a plasticizer for the polyamide matrix, which is present at a concentration by weight of between 1 and 20%, preferably between 5 and 10% of the said
10 polyamide matrix.

 The impact-strength modifier of the composition forming the external layer is advantageously a compound having a Tg below 0°C, and preferably below -20°C. Furthermore, in order to obtain a composition having a
15 very low modulus, for example below 1000 MPa, this compound advantageously has a modulus of less than 200 MPa.

 The preferred modifiers of the invention are polyolefins optionally having an elastomeric nature.

20 According to a preferred characteristic of the invention, at least some of the impact modifiers of the composition comprise polar functional groups capable of reacting with the polyamide. These polar functional groups may, for example, be acid, anhydride, acrylic,
25 methacrylic or epoxy functional groups.

 These functional groups are generally grafted onto the compounds' macromolecular chain.

 Examples of polyolefins suitable for the invention include polyethylenes, polypropylenes,

polybutylenes or copolymers of ethylene and α -olefins such as ethylene/propylene dienes, and copolymers of ethylene and propylene.

Particularly preferred polymers which may be mentioned are ultra-low-density polyethylenes referred to as ULDPEs. These compounds are copolymers of ethylene and α -olefins comprising from 4 to 10 carbon atoms and having a melt flow index (index measured under a load of 2.16 kg at 190°C according to the ASTM D 1238 standard) of between 0.1 and 7 g/10 min, advantageously between 0.5 and 7 g/10 min, preferably less than 1 g/min, and a density of less than 0.9 g/cm³, advantageously between 0.86 and 0.90 g/cm³.

Advantageously, the ULDPE polyethylene comprises grafted polar functional groups such as acid or anhydride functional groups, for example maleic anhydride functional groups. The concentration by weight of these polar functional groups in the ULDPE polyethylene can vary within wide limits. For example, this concentration may be between 0.01% and 0.8% by weight relative to the weight of polyethylene. These ULDPE copolymers have been known for many years, as have the processes for manufacturing them. They are, in particular, sold by ENICHEM under the brand "Clearflex CH GO".

Copolymers grafted with polar functional groups such as maleic anhydride are also known, and described in particular in European patent applications No. 0581360 and No. 0 646 247.

The concentration of impact-strength or impact modifier compound in the composition depends, in particular, on the desired level of impact strength. This concentration is preferentially between 10 and 50%
5 by weight of the polyamide matrix, preferably between 20 and 40%.

The compositions suitable for forming the external layer and the external-type intermediate layers are, in particular, those described in European
10 patent No. 0588253 and international application No. WO 97/12938.

The former thermoplastic copolyamide is a copolymer corresponding to those described in patents US 5 256 460 or EP 0588253.

15 Examples of preferred copolyamide which may be mentioned include the 6/6-36 copolyamides described above, or copolymers obtained from the monomers ϵ -caprolactam, hexamethylenediamine and undecanoic diacid.

20 The composition forming the external layer and/or the external-type intermediate layers may comprise a first thermoplastic copolyamide of the 6/6-36 type, and second thermoplastic polyamide of the PA 6 type.

25 Examples of impact modifier compounds suitable for the invention include ionomers, polymers or copolymers of polyolefins comprising functional groups such as carboxylic, ester, anhydride, glycidyl or carboxylate groups such as maleic anhydride,

methacrylic and acrylic acids. These functional groups are incorporated in the polyolefins by copolymerization or grafting. Other examples include the impact modifier compounds mentioned above with reference to the
5 compositions forming the internal-type layers.

Such compounds are known in the prior art and have been described in many applications.

According to another characteristic of the invention, these polymers or copolymers comprising
10 functional groups may be combined with other compounds which modify toughness but do not include functional groups making it possible to bond with the thermoplastic matrix. Examples of these include polymers and copolymers of olefins such as
15 polyethylene, polypropylene, copolymers of ethylene and propylene, EPDMs, EPRs, block or hydrogenated polybutadiene styrene, and copolymers of polyolefins with vinyl acetate.

The impact modifiers preferably still comprise
20 at least one compound comprising grafted reactive groups as described above, mixed with other ungrafted compounds.

The compositions forming the internal or external layers of the structure of the invention may
25 also contain one or more other components. These compounds are additives which do not modify the basic characteristics of the composition, but improve its thermal stability or photostability, and for example its mould releasability.

Examples which may be mentioned thus include thermal stabilizers such as alkali-metal or copper halides, photostabilizers such as amines, hindered phenols, lubricants such as waxes and nucleating agents.

The compositions used for manufacturing the structure of the invention may of course also comprise pigments or colorants, and the other additives customarily employed in thermoplastic moulding compositions.

These compositions are prepared using the customary methods for manufacturing a mixture of polymers with other additives, by mixing the various components of the composition in the molten state, for example in single- or double-screw extruders.

Other objects, advantages and details of the invention will become more clearly apparent from the examples given below solely by way of illustration.

The improved properties of the structure of the invention are illustrated by the production of a tube with internal diameter 6 mm and external diameter 8 mm, formed by coextruding two compositions A and B to obtain a structure with two layers one on top of the other according to the invention.

25 Example 1

Composition A used to form the external layer of the tube has the following composition:

Copolyamide 6/6-36 : 70% by weight

Impact modifier : 30% by weight
EXXELOR VA 1803[®] (sold by EXXON, the modulus
being less than 100 MPa)

Composition B, forming the internal layers, has
the following composition by weight:

Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3.8$) : 64.6%
Impact modifier : 28.0%
5 (PRIMEFLEX[®] AFG4W) (sold by ENICHEM and having a
modulus of less than 100 MPa)
Plasticizer : 7.0%
(N-BBSA or N-butyl benzene sulphonamide)
Antioxidant : 0.30%
Lubricant (calcium stearate) : 0.30%

The external layer has a thickness of 0.3 mm,
10 the thickness of the internal layer being 0.7 mm.

A tube with equivalent layer thickness, that is
to say equal to 1 mm, is manufactured from a
composition based on polyamide 12.

The properties of the two tubes were measured
15 and reported in Table I below:

Table I

Properties	Structures	
	Two layers A/B (according to the invention)	PA 12 monolayer (comparative)
Stress Cracking "ZnCl ₂ " test ① (hours)	> 500	> 500
Tensile strength at 23°C (N/mm ²)	25	33-27
Burst pressure at 23°C ② (bar)	90	90
Dimensional stability ③ in methanol at 40°C for 72 h (%)	< 1.5	< 1.5
Unleaded fuel permeability ④ at 40°C (g/m ² .day)	0.5	4.8
Permeability at 40°C to unleaded fuel containing 6.5% by weight ethanol (g/m ² .day)	8.8	17.9
Permeability at 40°C to unleaded fuel containing 4.5% by weight methanol (g/m ² .day)	15.6	21.5
Permeability at 40°C to the fuel standardized by RENAULT (45% toluene, 45% isooctane, 3% methanol, 7% ethanol) (g/m ² .day)	51.5	97.1
Impact strength at low temperature (-40°C) ⑤	Does not break	Does not break

The properties above were measured using standardized methods, some of which are given below.

- 5 ① The "Stress Cracking" resistance in a ZnCl₂ solution is determined using the procedure described in

international standard SAE J 844 issued in June 1963 and revised on 12 June 1990. This test consists in giving a tube of inner diameter 6 mm and outer diameter 8 mm, extruded with the material to be tested, a
5 specific radius of curvature and immersing the tube thus curved in a cool solution with 50% by weight zinc chloride for 200 hours at 24°C. After removing the tube from the solution, no cracks should be observed on its external surface.

10 ② The burst pressure is also determined using the procedure described in standard SAE J 844 mentioned above, and consists in determining the pressure at which a tube bursts after holding the pressure for a time of from 3 to 15 seconds.

15 ③ The elongation in methanol is measured from the extruded tubes using the following test: round metal bars of external diameter substantially equal to the internal diameter of the tubes to be tested are put inside segments of tubes with length at least equal to
20 300 mm, in order to prevent any deformation, for example flexing or twisting, of the tubes to be tested.

The assembly is conditioned by keeping it for 48 hours in a chamber at a temperature of 80°C. The assembly is then cooled to room temperature and the
25 round bar is removed. The tube is then fixed on an instrument for putting and keeping the tubes in communication with a tank containing methanol. Marks are made on the tube and their position is measured. A measured amount of methanol is introduced into the

tubes, this amount being kept substantially constant throughout the operation by automatic addition from the aforementioned tank. The assembly is then heated and kept at 40°C for 72 hours. After the end of heating, 5 the assembly returns to room temperature in 2 to 3 hours. The new position of the marks on the tube is measured. The percentage elongation in methanol is calculated by comparing the initial and final positions of the marks.

10 ④ The permeability of the tubes manufactured is evaluated using a static method. A tube specimen with a length of 300 mm is closed at one of its ends using a NYLON plug covered with a fuel-resistant adhesive. The tube is connected by its other end to a fuel tank with 15 a capacity of 25 cm³, so as to keep the composition of the fuel in the tube constant. The tube is conditioned thermally and by fuel impregnation so as to obtain a direct measurement of its permeability. The tests are carried out at 40°C and the diffusion is measured by 20 the weight loss over a specific time, for example after 24 hour periods.

The permeability thus corresponds to the sample's rate of weight loss measured when the weight loss is constant for successive periods.

25 The fuel used is an unleaded fuel referred to as "FUEL C".

The tensile strength at break is measured using a tensile tester on tube segments having a length of 200 mm. To prevent any deformation of the tubes in the

jaws of the tensile tester, round metal bars are inserted at the ends of the tubes, these bars having a length equivalent to the length of tube clamped in the jaw and a diameter substantially equal to the tubes' internal diameter.

⑨ The impact strength at -40°C is measured using the following procedure: the equipment measures the free-fall impact of a 1 kg mass falling from a height of 400 mm onto the sample. The mass is in the form of a 27 mm diameter rod with one end having a 9 mm curvature. The specimen is fixed by its ends in a support having a bore with a shape matching the end of the mass. The lower end of the sample is located 6 mm above the bottom of the bore.

15

Example 2

A tube identical to the one described in Example 1 is produced using, as composition A, a mixture comprising 70% by weight of a 6/6-36 copolyamide sold under the brand NYCOA 2012 and 30% by weight of a impact modifier sold under the name PRIMEFLEX[™] AFG4W. Composition B is identical to the one in Example 1. —

The properties of the tube are reported in Table II below:

25

Properties	Two layers A/B (according to the invention)
Stress Cracking "ZnCl ₂ " test ① (hours)	> 500
Tensile strength at 23°C (N/mm ²)	23
Burst pressure at 23°C ② (bar)	85
Dimensional stability ③ in methanol at 40°C for 72 h (%)	< 1.5
Unleaded fuel permeability ④ at 40°C (g/m ² .day)	0.5
Impact strength at low temperature (-40°C)	Does not break

Table II

Example 3

5 In the same way as in Example 1, a bilayer tube is produced using the following compositions A and B:

- Composition A:

Copolyamide 6/6-36 : 70% by weight

NYCOA 2012[®]

Impact modifier : 30% by weight

EXXELOR VA 1803[®] (sold by EXXON, the modulus being less than 100 MPa)

10 - Composition B:

Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3.8$) : 66.4%

Impact modifier : 25.0%

(EXXELOR[®] VA 1801) (sold by EXXON, the modulus being less than 100 MPa)

Plasticizer : 8.0%

(N-BBSA or N-butyl benzene sulphonamide)

Antioxidant : 0.30%

Lubricant (calcium stearate) : 0.30%

The properties of the tube are reported in Table III below:

Properties	Two layers A/B (according to the invention)
Stress Cracking "ZnCl ₂ " test ① (hours)	> 500
Tensile strength at 23°C (N/mm ²)	30
Burst pressure at 23°C ② (bar)	95
Dimensional stability ③ in methanol at 40°C for 72 h (%)	< 1.5
Unleaded fuel permeability ④ at 40°C (g/m ² .day)	0.3
Impact strength at low temperature (-40°C)	Does not break

Table III

Example 4

5 In the same way as in Example 1, a bilayer tube is produced using the following compositions A and B:

- Composition A:

Copolyamide 6/6-36 : 70% by weight

NYCOA 2012"

Impact modifier : 30% by weight

(EXXELOR[®] VA 1801)

- Composition B:

Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3.8$) : 66.4%

Impact modifier : 25.0%

(EXXELOR[®] VA 1801)

Plasticizer : 8.0%

(N-BBSA or N-butyl benzene sulphonamide)

Antioxidant : 0.30%
 Lubricant (calcium stearate) : 0.30%

The properties of the tube are reported in
 Table IV below:

Properties	Two layers A/B (according to the invention)
Stress Cracking "ZnCl ₂ " test ① (hours)	> 500
Tensile strength at 23°C (N/mm ²)	30
Burst pressure at 23°C ② (bar)	95
Dimensional stability ③ in methanol at 40°C for 72 h (%)	< 1.5
Unleaded fuel permeability ④ at 40°C (g/m ² .day)	0.3
Impact strength at low temperature (-40°C)	Does not break

Table IV

5 Example 5

In the same way as in Example 1, a bilayer tube
 is produced using the following compositions A and B:

- Composition A:

Copolyamide 6/6-36 : 70% by weight

NYCOA 2012"

Impact modifier : 30% by weight

EXXELOR VA 1801"

- Composition B:

Polyamide 6 ($\eta_{rel} = 3.8$) : 66.4%

Impact modifier : 25.0%

(EXXELOR" VA 1803)

Plasticizer : 8.0%

(N-BBSA or N-butyl benzene sulphonamide)

Antioxidant : 0.30%

Lubricant (calcium stearate) : 0.30%

The properties of the tube are reported in
Table V below:

Properties	Two layers A/B (according to the invention)
Stress Cracking "ZnCl ₂ " test ① (hours)	> 500
Tensile strength at 23°C (N/mm ²)	30
Burst pressure at 23°C ② (bar)	95
Dimensional stability ③ in methanol at 40°C for 72 h (%)	< 1.5
Unleaded fuel permeability ④ at 40°C (g/m ² .day)	0.3
Impact strength at low temperature (-40°C)	Does not break

CLAIMS

1. Multilayer structure comprising at least one internal layer and at least one external layer,
5 characterized in that at least the internal layer is formed from a composition comprising at least one thermoplastic polyamide and at least one impact-resistance modifier present at a concentration by weight of between 10 and 50% of the said
10 composition, and in that at least the external layer is formed from a composition comprising as polymer matrix a polyamide composition selected from the group comprising:

(i) a polyamide thermoplastic copolymer obtained
15 by copolymerization of ϵ -caprolactam with at least one of the monomers selected from the group comprising:

- an amino acid comprising at least 9 carbon atoms, or the corresponding lactam
 - a mixture of hexamethylenediamine with a diacid
20 comprising at least 9 carbon atoms,
- the ratio by weight between the ϵ -caprolactam and the total amount of hexamethylenediamine and diacid and/or the said amino-acid being between 4 and 9,

(ii) a mixture of at least the said thermoplastic
25 polyamide copolymer (i) and at least one second thermoplastic polyamide or copolyamide obtained by polymerization of monomers comprising fewer than 9 carbon atoms, the content by weight of the second

polymer or copolymer in the polymer matrix being between 0 and 80% by weight.

2. Structure according to claim 1, characterized in that the composition forming the external layer comprises a impact modifier.

3. Structure according to claim 2, characterized in that the content of impact modifier present in the external layer when the polymer matrix is formed by the mixture (ii) is between 5% and 50% by weight of the thermoplastic composition forming the said layer.

4. Structure according to one of claims 1 to 3, characterized in that it forms a pipe, a tube or the walls of a chamber.

5. Structure according to one of claims 1 to 4, characterized in that it comprises intermediate layers arranged between the external and internal layers.

6. Structure according to claim 5, characterized in that some of the said intermediate layers are formed from a composition similar to the one forming the external layer of the structure.

7. Structure according to claim 5, characterized in that some of the intermediate layers are formed from a composition similar to the one forming the internal layer.

8. Structure according to one of claims 5 to 7, characterized in that the internal-type intermediate layers and the external-type intermediate

layers are arranged alternately in the transverse direction of the structure.

9. Structure according to one of claims 5 to 8, characterized in that it comprises outer layers formed by a composition similar to the one forming the external layer, and at least one intermediate layer formed by a composition of the type forming the internal-type layers.

10. Structure according to one of the preceding claims, characterized in that the composition forming the external layer and/or the external-type intermediate layers comprises a first thermoplastic copolyamide of the 6/6-36 type, and a second thermoplastic polyamide of the PA 6 type.

11. Structure according to one of the preceding claims, characterized in that the composition forming the external layer and/or the external-type intermediate layers comprises a impact modifier, this modifier advantageously comprising functional groups which can react with the polyamide or polyamides.

12. Structure according to one of the preceding claims, characterized in that the composition forming the internal layer and/or the internal-type intermediate layers has a modulus of less than 1500 MPa, preferably less than 1000 MPa.

13. Structure according to one of the preceding claims, characterized in that the composition forming the internal layer comprises a chain extender for the polyamide matrix, which is present at a

concentration by weight of between 0.05% and 5% of the polyamide matrix.

14. Structure according to one of the preceding claims, characterized in that the impact
5 modifier contained in the composition forming the internal layer is selected from the group comprising compounds having a Tg below 0°C and a modulus of less than 200 MPa.

15. Structure according to claim 14,
10 characterized in that the said impact modifier is a compound selected from the polyolefin group.

16. Structure according to claim 14 or 15, characterized in that at least some of the impact
modifiers comprise polar functional groups capable of
15 reacting with the polyamide matrix.

17. Structure according to claim 16, characterized in that the polar functional groups are selected from the group comprising acid, anhydride, acrylic, methacrylic and epoxy functional groups.

20 18. Structure according to one of claims 15 to 17, characterized in that the impact modifier is an ultra-low-density polyethylene (ULDPE) having a density of less than 0.9 and a melt flow index of between 0.1 and 7 g/10 min measured at 190°C under a load of
25 2.16 kg, preferably of less than 1 g/10 min.

19. Structure according to one of the preceding claims, characterized in that the composition forming the internal layer and/or the internal-type intermediate layers comprises a plasticizer for the

polyamide, which is present at a concentration by weight of between 1 and 20% relative to the polyamide matrix, preferably between 5 and 10%.

20. Tube or pipe characterized in that the
5 wall of this tube or pipe has a multilayer structure according to one of the preceding claims.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/EP 98/ 03859	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24/06/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 03/07/1997
Déposant NYLTECH ITALIA et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listing de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listing de séquence

☐ déposé avec la demande internationale

☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale

☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.

☐ transcrit par l'administration

4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:

Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT/EP98/03859 7558

02.08.1999

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT

(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
Crit-Carières
Boîte postale 62
F-69192 Saint-Fons Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 25 novembre 1999 (25.11.99)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070	
Demande internationale no PCT/EP98/03859	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24 juin 1998 (24.06.98)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input type="checkbox"/> le mandataire <input type="checkbox"/> le représentant commun
Nom et adresse NYLTECH ITALIA Via 1 Maggio, 80 I-20020 Ceriano Laghetto ITALIE	Nationalité (nom de l'Etat) IT	Domicile (nom de l'Etat) IT
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input checked="" type="checkbox"/> le nom	<input type="checkbox"/> l'adresse <input type="checkbox"/> la nationalité <input type="checkbox"/> le domicile
Nom et adresse RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. Via 1 Maggio, 80 I-20020 Ceriano Laghetto ITALIE	Nationalité (nom de l'Etat) IT	Domicile (nom de l'Etat) IT
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant:		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télécopieur (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé:</p> <p>Aino Metcalfe</p> <p>no de téléphone (41-22) 338.83.38</p>
--	--

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
Crit-Carières
Boîte postale 62
F-69192 Saint-Fons Cedex
FRANCE

26 JAN 1999

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 janvier 1999 (14.01.99)		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070			
Demande internationale no PCT/EP98/03859	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24 juin 1998 (24.06.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 03 juillet 1997 (03.07.97)	
Déposant NYLTECH ITALIA etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
AU,BR,CA,CN,EP,IL,JP,KP,KR,PL,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BY,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GE,GH,GM,GW,HU,ID,IS,KE,
KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,
TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZW
La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).
3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
14 janvier 1999 (14.01.99) sous le numéro WO 99/01280

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
Crit-Carières
Boîte postale 62
F-69192 Saint-Fons Cedex
FRANCE

19 MARS 1999

Date d'expédition (jour/mois/année) 01 mars 1999 (01.03.99)		INFORMATION IMPORTANTE	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070			
Demande internationale no PCT/EP98/03859	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24 juin 1998 (24.06.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 03 juillet 1997 (03.07.97)	
Déposant NYLTECH ITALIA etc			

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, GB, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US, VN

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, YU, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus **avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité**. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée **jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité** pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Yolaine CUSSAC no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 16 AUG 1999

WIPO PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP98/03859	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24/06/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 03/07/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B32B27/34		
Déposant NYLTECH ITALIA et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 1 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 01/02/1999	Date d'achèvement du présent rapport 12.08.99
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé Okunowski, J N° de téléphone (+49-89) 2399 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP98/03859

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-13 version initiale

Revendications, N°:

6-20 version initiale

1-5 reçue(s) le 02/07/1999 avec lettre du 28/06/1999

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-20 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-20
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-20 Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

V

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: WO 97/12938

D2: EP-A-0 470 605

D3: DATABASE WPI Section Ch, Week 9349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 93-392205 XP002059334 & JP 05 293916 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9 novembre 1993

D4: US-A-5 219 003

Le document D1 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international.

1. D1 divulgue la composition dont est formée la présente couche externe définie dans la présente revendication 1 (revendications 1-11). Les caractéristiques des présentes revendications 2, 3, 10, et 11 sont aussi divulguées par D1. Les compositions de D1 forment aussi des structures en forme d'un conduit for carburants liquides etc. (revendications 12, 13).

La composition de D1 présente une bonne résistance aux solutions salines tel qu'une solution de $ZnCl_2$ (page 2, lignes 16-19). L'enseignement de D1 est considéré de représenter l'état de la technique le plus proche.

L'objet des revendications 1-4, 10, 11 et 20 diffère donc de l'état de la technique le plus proche en ce que la structure comprend aussi une couche interne tel que définie dans la présente revendication 1. Cette couche présente des propriétés barrières élevés aux carburants de mélanges d'hydrocarbures, une très bonne stabilité dimensionnelle en présence des composés alcooliques, et des propriétés mécaniques élevées de résistance aux chocs à froid etc. (page 3, lignes 9-15 de la présente description).

L'utilisation de tels compositions afin d'atteindre ces effets semble d'être déjà connue de D2 (page 3) et de D3 (incluant le point de 10%). Il est connu de D4 (col. 2, lignes 21-27) qu'il y a pas de problèmes de délamination ou manque

d'adhésion entre couches de différents polyamides. Aussi, la présente description ne montre pas des synergies entre la présente couche externe et la présente couche interne.

L'objet des revendications 1-4, 10, 11 et 20 n'implique par conséquent pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

2. Les caractéristiques additionnelles des revendications 12, 14-17 semblent d'être divulguées par D2 aussi. Les caractéristiques additionnelles des revendications 13, 18 et 19 sont des variations à l'intérieur de l'enseignement de D2 qui ne semblent pas d'impliquer un effet surprenant qui offrirait une solution des problèmes présents

L'objet des revendications 12-19 n'implique par conséquent pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

3. Comme D1 enseigne aussi l'utilisation de trois couches, il paraît que l'objet des revendications 5-9 n'implique aussi pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

VII

La revendication indépendante 1 n'est pas présentée en deux parties comme prévu par la règle 6.3 b) PCT, alors qu'une telle présentation semblerait appropriée en l'espèce, les caractéristiques connues en combinaison de l'état de la technique (document D1) figurant dans un préambule (règle 6.3 b) i) PCT) et les caractéristiques restantes figurant dans une partie caractérisante (règle 6.3 b) ii) PCT).

La revendication indépendante 1 doit donc être reformulée en conséquence. Si le déposant est néanmoins d'avis que la présentation en deux parties serait inappropriée, il doit faire connaître ses raisons dans sa réponse. En outre, il doit s'assurer que la description montre clairement quelles caractéristiques de l'objet de la revendication 1 ont déjà divulguées en combinaison dans le document D1 (cf. Directives PCT,

PCT/GL/3 III, 2.3a).

VIII

1. La demande paraît de ne pas satisfaire à l'exigence de la clarté des revendications par l'article 6 PCT.
- 1.1. Page 2, lignes 1 et 2 de la description implique que la caractéristique de revendication 2 est une caractéristique essentielle.

REVENDEICATIONS

1- Structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une
5 couche externe, caractérisée en ce qu'au moins la couche interne est formée à partir d'une
composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un agent
modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10
et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe est formée à partir d'une
10 composition comprenant comme matrice polymérique une composition polyamide choisie dans le
groupe comprenant :

(i) un copolymère thermoplastique polyamide obtenu par copolymérisation de ϵ -
caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant :

- un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame correspondant
- un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins 9 atomes de
15 carbone,

le rapport pondéral entre l' ϵ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide et/ou ledit
aminoacide étant compris entre 4 et 9,

(ii) un mélange d'au moins ledit copolymère polyamide thermoplastique (i) et d'au moins
un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation de monomères
20 comprenant moins de 9 atomes de carbone, la teneur pondérale du second polymère ou
copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre 0 et 80 % en poids.

2- Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition formant la
couche externe comprend agent modifiant la résilience
25

3- Structure selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en agent modifiant
la résilience présent dans la couche externe quand la matrice polymérique est formée par le
mélange (ii), est comprise entre 5 % et 50 % en poids de la composition thermoplastique formant
ladite couche.
30

4- Structure selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle forme un
conduit, un tube, ou les parois d'une enceinte.

5- Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend des
35 couches intermédiaires disposées entre les couches externe et interne.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

16 AOUT 1999

PCT

Destinataire:

ESSON, Jean-Pierre
RHODIA SERVICES
Direction Propriété Industrielle
Crit-Carières BP 62
F-69192 Saint-Fons Cedex
FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année)

2. 08. 99

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
R 97070

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/EP98/03859

Date du dépôt international (jour/mois/année)
24/06/1998

Date de priorité (jour/mois/année)
03/07/1997

Déposant

NYLTECH ITALIA et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.


4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen
préliminaire international

 Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Fonctionnaire autorisé

Ridé, M-C

Tél. (+49-89) 2399-8082



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL



(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97070	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP98/03859	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24/06/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 03/07/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B32B27/34		
Déposant NYLTECH ITALIA et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 1 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
 - I ☒ Base du rapport
 - II ☐ Priorité
 - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
 - IV ☐ Absence d'unité de l'invention
 - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
 - VI ☐ Certains documents cités
 - VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
 - VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 01/02/1999	Date d'achèvement du présent rapport 1 2. 08. 99
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Fonctionnaire autorisé Okunowski, J N° de téléphone (+49-89) 2399 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP98/03859

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-13 version initiale

Revendications, N°:

6-20 version initiale

1-5 reçue(s) le 02/07/1999 avec lettre du 28/06/1999

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :
V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-20
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-20
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-20
	Non : Revendications

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP98/03859

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

V

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: WO 97/12938

D2: EP-A-0 470 605

D3: DATABASE WPI Section Ch, Week 9349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 93-392205 XP002059334 & JP 05 293916 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9 novembre 1993

D4: US-A-5 219 003

Le document D1 n'a pas été cité dans le rapport de recherche international.

1. D1 divulgue la composition dont est formée la présente couche externe définie dans la présente revendication 1 (revendications 1-11). Les caractéristiques des présentes revendications 2, 3, 10, et 11 sont aussi divulguées par D1. Les compositions de D1 forment aussi des structures en forme d'un conduit for carburants liquides etc. (revendications 12, 13).

La composition de D1 présente une bonne résistance aux solutions salines tel qu'une solution de $ZnCl_2$ (page 2, lignes 16-19). L'enseignement de D1 est considéré de représenter l'état de la technique le plus proche.

L'objet des revendications 1-4, 10, 11 et 20 diffère donc de l'état de la technique le plus proche en ce que la structure comprend aussi une couche interne tel que définie dans la présente revendication 1. Cette couche présente des propriétés barrières élevés aux carburants de mélanges d'hydrocarbures, une très bonne stabilité dimensionnelle en présence des composés alcooliques, et des propriétés mécaniques élevées de résistance aux chocs à froid etc. (page 3, lignes 9-15 de la présente description).

L'utilisation de tels compositions afin d'atteindre ces effets semble d'être déjà connue de D2 (page 3) et de D3 (incluant le point de 10%). Il est connu de D4 (col. 2, lignes 21-27) qu'il y a pas de problèmes de délamination ou manque

d'adhésion entre couches de différents polyamides. Aussi, la présente description ne montre pas des synergies entre la présente couche externe et la présente couche interne.

L'objet des revendications 1-4, 10, 11 et 20 n'implique par conséquent pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

2. Les caractéristiques additionnelles des revendications 12, 14-17 semblent d'être divulguées par D2 aussi. Les caractéristiques additionnelles des revendications 13, 18 et 19 sont des variations à l'intérieur de l'enseignement de D2 qui ne semblent pas d'impliquer un effet surprenant qui offrirait une solution des problèmes présents

L'objet des revendications 12-19 n'implique par conséquent pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

3. Comme D1 enseigne aussi l'utilisation de trois couches, il paraît que l'objet des revendications 5-9 n'implique aussi pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

VII

La revendication indépendante 1 n'est pas présentée en deux parties comme prévu par la règle 6.3 b) PCT, alors qu'une telle présentation semblerait appropriée en l'espèce, les caractéristiques connues en combinaison de l'état de la technique (document D1) figurant dans un préambule (règle 6.3 b) i) PCT) et les caractéristiques restantes figurant dans une partie caractérisante (règle 6.3 b) ii) PCT).

La revendication indépendante 1 doit donc être reformulée en conséquence. Si le déposant est néanmoins d'avis que la présentation en deux parties serait inappropriée, il doit faire connaître ses raisons dans sa réponse. En outre, il doit s'assurer que la description montre clairement quelles caractéristiques de l'objet de la revendication 1 ont déjà divulguées en combinaison dans le document D1 (cf. Directives PCT,

RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Demande internationale n° PCT/EP98/03859

PCT/GL/3 III, 2.3a).

VIII

1. La demande paraît de ne pas satisfaire à l'exigence de la clarté des revendications par l'article 6 PCT.
- 1.1. Page 2, lignes 1 et 2 de la description implique que la caractéristique de revendication 2 est une caractéristique essentielle.

REVENDICATIONS

1- Structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une
5 couche externe, caractérisée en ce qu'au moins la couche interne est formée à partir d'une
composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un agent
modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10
et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe est formée à partir d'une
10 composition comprenant comme matrice polymérique une composition polyamide choisie dans le
groupe comprenant :

(i) un copolymère thermoplastique polyamide obtenu par copolymérisation de ϵ -
caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant :

- un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame correspondant
 - un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins 9 atomes de
- 15 carbone,

le rapport pondéral entre l' ϵ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide et/ou ledit
aminoacide étant compris entre 4 et 9,

(ii) un mélange d'au moins ledit copolymère polyamide thermoplastique (i) et d'au moins
un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation de monomères
20 comprenant moins de 9 atomes de carbone, la teneur pondérale du second polymère ou
copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre 0 et 80 % en poids.

2- Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition formant la
couche externe comprend agent modifiant la résilience

25

3- Structure selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en agent modifiant
la résilience présent dans la couche externe quand la matrice polymérique est formée par le
mélange (ii), est comprise entre 5 % et 50 % en poids de la composition thermoplastique formant
ladite couche.

30

4- Structure selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle forme un
conduit, un tube, ou les parois d'une enceinte.

5- Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend des
35 couches intermédiaires disposées entre les couches externe et interne.